

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

011808376 **Image available**

WPI Acc No: 98-225286/199820

Adhesive with low curing shrinkage used for optical disks - including acryloyl-containing urethane acrylate and polymerisation initiator

Patent Assignee: NIPPON STEEL CHEM CO (YAWH); NIPPON STEEL CORP (YAWA)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	----------	------

JP 10067977	A	19980310	JP 96245603	A	19960828	C09J-175/14	199820 B
-------------	---	----------	-------------	---	----------	-------------	----------

Priority Applications (No Type Date): JP 96245603 A 19960828

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
--------	------	-----	----	--------------	-------------	--------

JP 10067977	A		5			
-------------	---	--	---	--	--	--

Abstract (Basic): JP 10067977 A

An adhesive (P1) for optical disks contains acryloyl gp. contg. polyfunctional urethane acrylate (A) obtd. by addn. reaction of an acrylate (A1) of formula (I) and diisocyanate (A2), and polymerisation initiator (B). R1 and R2 = H or 1-5C alkyl; R3 = H or methyl; and n = an integer of 1-21.

Also claimed is an optical disk (P2) mfd. by lamination using (P1).

USE - (P1) is suitable for mfg. (P2) by laminating substrates formed from polycarbonate and having metal thin layer formed on the surface by means of sputtering or vacuum deposition.

ADVANTAGE - (P1) has very high refractive index, excellent adhesion and humidity resistance and very low shrinkage due to curing

Dwg.0/1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(11)特許出願公開番号

(43)公開日 平成10年(1998)3月10日

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全 5 頁)

(71)出願人 000006644
新日鐵化学株式会社
東京都中央区新川二丁目31番1号

(71)出願人 000006655
新日本製鐵株式会社
東京都千代田区大手町2丁目6番3号

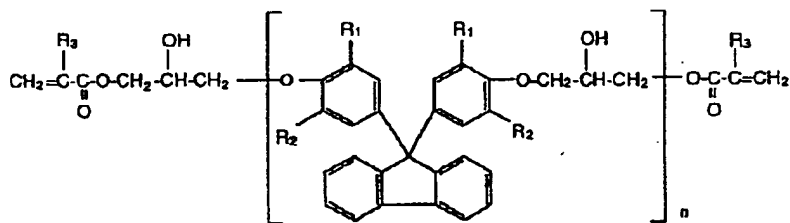
(72)発明者 山本 敏浩
神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(72)発明者 川里 浩信
神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(74)代理人 弁理士 細井 勇

最終頁に続く

【化1】



• • • (1)

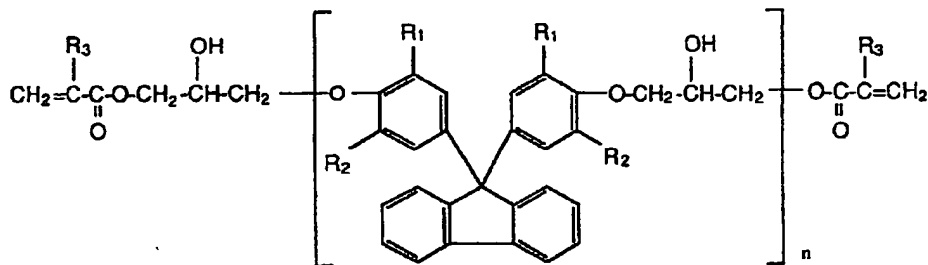
接着性、耐湿性に優れる上、特に低硬化収縮特性に優れるため、光ディスクの貼り合わせ用接着剤として有用であり、また、本発明の光ディスクは、大容量の光信号を高速・高密度に記録・再生することができ、耐環境試験においても金属層に腐蝕が見られないことがない。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の一般式(1)で示されるアクリレートにジイソシアネートを付加させて得られるアクリロ

イル基を有する多官能ウレタンアクリレートと、重合開始剤とを必須成分とする光ディスク用接着剤。

【化1】



(式中、 R_1 及び R_2 は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を示し、 R_3 は水素原子又はメチル基を示し、 n は1～21の数を示す)

【請求項2】 請求項1に記載の光ディスク用接着剤により接着された光ディスク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は多官能アクリレートを含有した光ディスク用接着剤及びこれを使用して接着された光ディスクに関するものであり、本発明の接着剤により得られる接着層は、高屈折率、接着性、耐湿性に優れる上、特に低硬化収縮特性に優れるため、光信号を高速・高密度に記録・再生する光ディスクの貼り合わせ用接着剤として有用である。

【0002】

【従来の技術】コンパクトディスク、光磁気ディスク等をはじめとする光ディスクはポリカーボネート等を基材樹脂とする透明基板上に蒸着又はスパッタリングにより形成された金属薄膜層を有する構造をもっている。この金属薄膜層は大気中の酸素や水分の影響を受け、その特性が劣化しやすいため、従来、熱可塑性樹脂やアクリル酸エステルを主成分とする紫外線硬化型樹脂がオーバーコート剤として使用されている。しかしながら、従来からのものは、接着性、耐湿性が不十分であり、耐環境試験において金属薄膜層に腐食が見られていた。

【0003】一方、光ディスクの大容量化の要求により、ディスクを接着層を介して貼り合わせることににより目的を達する場合がある。この目的に使用される接着剤は、上記オーバーコート剤に求められる接着性及び耐湿

性等に加えて、接着層を光が透過する場合には透明性等の光学特性が要求され、また、ディスクの再生エラーを防止する意味において低硬化収縮性が強く要求されるが、これらの特性を満足する接着剤は未だ得られていない。

【0004】例えば、特開昭61-123593号公報、特開昭61-133067号公報、特開昭61-139961号公報、特開昭61-153844号公報、特開平2-107630号公報、特開平2-132664号公報等にアクリレート系樹脂組成物又はエポキシ系樹脂組成物の硬化物を保護膜層に用いたものが開示されている。また、フルオレン骨格を有するアクリレート化合物は、例えば、特開平4-337307号公報、特開平6-220131号公報等に光ディスクのオーバーコート剤として開示されている。しかしながら、光ディスク用接着剤としての用途を示唆するものは、従来にはなかった。

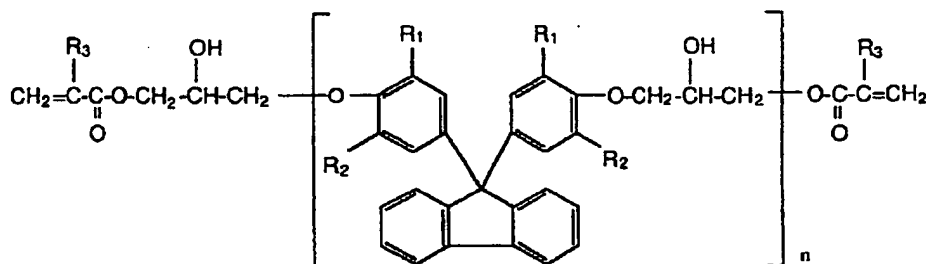
【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は上記の問題点を解決し、高屈折率、接着性、耐湿性及び低硬化収縮性に優れた光ディスク用接着剤及びこれを使用して接着された光ディスクを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は下記の一般式(1)で示されるアクリレートにジイソシアネートを付加させて得られるアクリロイル基を有する多官能ウレタンアクリレート及び重合開始剤を必須成分とする光ディスク用接着剤である。

【化2】



(式中、 R_1 及び R_2 は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を示し、 R_3 は水素原子又はメチル基を示し、 n は1～21の数を示す)

【0007】さらに、本発明は、このような光ディスク用接着剤を用いて接着された光ディスクである。

【0008】本発明において、上記一般式(1)で示されるアクリレートは、その中間体であるエポキシ成分と、アクリル酸又はメタクリル酸との反応により得ることができる。

【0009】中間体であるエポキシ成分は、一般のエポキシ樹脂の合成法と同様にして得ることができ、原料として用いられるジフェノール類を適当量のエピクロロヒドリンと共に加熱溶融して得ることができる。また、エポキシ生成反応の際の原料比率を変えることで、一般式(1)中の繰返し数 n を変化させることができ、これはGPC等により検出可能である。

【0010】一般式(1)において、平均の繰返し数 n は、1～21の範囲内であり、 n が21を超えると樹脂の溶融粘度及び溶液とした時の粘度が非常に高くなって扱い難くなる。

【0011】原料ジフェノール類の具体例としては、例えば、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(3-エチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン等が挙げられる。

【0012】また、本発明で使用する一般式(1)のアクリレートの具体例としては、例えば、 $R_1 = H$ 、 $R_2 = H$ のカルドエポキシアクリレート(新日鐵化学(株)製商品名:ASF-400)を挙げることができる。

【0013】本発明において、一般式(1)で示されるアクリレートにジイソシアネートを付加させる反応は通常のウレタン反応より達成される。

【0014】この反応は窒素雰囲気下、50～150℃、好ましくは、60℃～100℃の温度範囲で行う。50℃より反応温度が低い場合にはイソシアネート反応速度が小さく、150℃より高い場合にはイソシアネート基同士が反応すると同時にアクリロイル基がラジカル重合を起こす可能性があり、目的の生成物が得られないので好ましくない。

【0015】この反応は無触媒下でも反応は進行する

が、反応を促進させる目的で触媒を用いることもできる。

【0016】触媒としてはテトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、テトラエチルチタネート等のチタン化合物、オクチル酸スズ、ジブチルスズオキシド、ジブチルスズジラウレート等の有機スズ化合物を用いることができる。このような触媒の使用量は全仕込み量に対し0.01～10.00ppmである。

【0017】上記反応により得られる多官能ウレタンアクリレートの分子量は、GPC測定によるポリスチレン換算の数平均分子量で1000～6000が好ましく、さらに好ましくは、3000～5000である。分子量が1000より低い場合には、得られる接着剤の応力緩和特性が低く密着性が得られず、6000より高い場合には、熱、光による硬化特性に劣る。

【0018】多官能ウレタンアクリレートの合成において、アクリレートとジイソシアネートとのモル比は、上記の好ましい分子量範囲の多官能ウレタンアクリレートが得られるものであればよい。

【0019】本発明の接着剤は、上記のようにして得られた多官能ウレタンアクリレートと重合開始剤とを必須成分とするが、本発明ではこの多官能ウレタンアクリレートに加え、他のアクリレートを混合して用いることもできる。

【0020】他のアクリレートとしては、具体的には、メチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、 n -ブチル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-プロピレンジオール(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオール(メタ)アクリレート、1,5-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサレンジオールジ(メタ)アクリレート、 N -ビニル-2-ピロリドン、テトラヒドロフルフリール(メタ)アクリレート、 N -ビニルカプロラクタム等が挙げられる。

【0021】また、多官能ウレタンアクリレート(A成分)と他のアクリレート(B成分)の割合は、A成分100重量部に対してB成分400重量部以下であることが好ましく、400重量部を超えると、A成分の多官能ウレタンアクリレートの本来の特性が低下し、結果として低硬化収縮性、耐湿性を損なう原因となる。

【0022】本発明の接着剤の必須成分である重合開始剤は、アクリロイル基の重合反応を開始し促進するものであれば特に制限されず、この重合反応は公知の方法により行うことができる。

【0023】紫外線を照射して本発明の接着剤を光硬化（光重合）させる場合は、光重合開始剤を用いることができる。光重合開始剤としては、具体的には、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、キサントン、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、N, N, N', N'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、その他チオキサントン系化合物等が例示され、これらの化合物の1種又は2種以上使用することができる。

【0024】また、加熱による硬化（重合）方法も用いることができる。この場合の熱重合開始剤としては次のようなものが挙げられる。すなわち、ケトンパーオキサイド、パーオキシケタノール、ハイドロパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド、パーオキシジカーボネート又はパーオキシエステル系化合物等が挙げられる。

【0025】また、重合開始剤（C成分）とアクリレート全量（A+B成分）の割合は、光重合開始剤の場合、A+B成分100重量部に対してC成分0.1~30重量部、好ましくは1~20重量部であり、C成分が0.1重量部未満であると、重合速度が遅くなって硬化不良を起こし、30重量部を超えると、光が基板まで達し難くなり、基板との密着性が低下する。熱重合開始剤の場合は、A+B成分100重量部に対してC成分0.1~20重量部、好ましくは1~10重量部であり、C成分が0.1重量部未満であると、重合速度が遅くなって硬化不良を起こし、20重量部を超えると、着色がひどく商品価値を失う。

【0026】また、本発明の接着剤には粘度を適正にする目的で、非重合性希釈剤を添加することも可能である。

【0027】このような希釈剤としては、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、メチルセルソルブアセテート、エチルセルソルブアセテート、イソプロピルアルコール、トルエン、キシレン等が挙げられる。接着剤の適正粘度は、塗布方法、塗布機の種類、塗布スピード、膜厚によって大きく変化するので、希釈剤の使用量は任意の割合にすることができる。しかし、これらの非重合性希釈剤は、硬化せしめる際には乾燥過程によって大部分が揮発しなければいけな

い。

【0028】以上の他に、本発明の目的を損なわない範囲で、他の成分を加えることも可能である。

【0029】このような成分としては、着色、隠蔽効果等を目的とする顔料、充填剤、界面活性剤、分散剤、可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等である。

【0030】本発明の光ディスクは例えば、図1に示すものである。すなわち、ポリカーボネート等を基材樹脂に用いて形成された基板2上に金属を蒸着し、反射膜又は半透反射膜層として形成された金属層3を有する光ディスク1aの該金属層3を内側に対向させて、上記したような接着剤により形成された接着層4を介して接着したものである。

【0031】ここで、例えば、金属にアルミニウムを使用した場合には、上記金属層3は反射膜層として形成され、金を使用した場合には、上記金属層3は光の約70%が透過する半透反射膜層として形成できる。また、本発明では接着されるディスクの一方が金属層3の形成されていないディスクでもよい。

【0032】本発明の接着剤を用いて上記のようにディスク1aを接着させるにあたり、金属層3が反射膜層として形成されたディスクと、金属層3が半透反射膜層として形成されたディスク又は金属層3が形成されていないディスクとを接着する場合は、光重合開始剤を含有する接着剤が主に使用され、金属層3が反射膜層として形成されたディスク同士を接着する場合は、熱重合開始剤を含有する接着剤が主に用いられるが、本発明ではその両方を併用しても構わない。

【0033】この時、接着剤のディスク1a上への塗布法は、接着剤の平坦性を確保できる方法であればいずれでも構わないが、通常スピンコート法が多用される。

【0034】

【実施例】以下、実施例より本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0035】合成例1

窒素導入管、温度計、冷却管、攪拌装置を備えた4つ口フラスコに、前記一般式(1)で示されるアクリレートとして9, 9-ビス[4-(3-アクリロキシ2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]フルオレン124.5g、溶剤として2-エトキシエチルアセテート（以下ECAと略す。）を104g加え、溶解させた後、ヘキサメチレンジイソシアネート12.6gを、窒素雰囲気下反応温度50℃に保ちながら滴下ロートより約30分で滴下し滴下終了後50℃で反応を続け、IR分析により反応生成物中にイソシアネート基が存在しないことを確認して反応を終了した。反応生成物として多官能ウレタンアクリレート/ECA溶液を241g得た。溶液より単離した多官能ウレタンアクリレートの硬化物の屈折率は、1.62であった。

【0036】実施例1

合成例1にて得られた多官能ウレタンアクリレート50部、他のアクリレートとしてヒドロキシエチルメタクリレート50部、重合開始剤として2、4、6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド(BASFジャパン(株)製)5部を混合、溶解し、本発明の接着剤を得た。

【0037】次に、ポリカーボネート基板にアルミニウムを蒸着した光ディスク上に、上記で得られた接着剤をスピンコーターを用いて40 μ mになるように塗布した上に金属層が形成されていないポリカーボネート基板を貼り合わせた後、ポリカーボネート基板を透して、高圧水銀灯ランプにて紫外線を照射して接着剤を硬化させた。

【0038】得られた貼り合わせ光ディスクは、これを70℃、50RH%の恒温恒湿槽中に96時間放置した後も密着性低下に基づく接着層の剥離及びアルミニウムの腐食は観察されなかった。さらに、放置前後で接着力に変化はなかった。また、本接着剤の硬化収縮率は4.7%であり、屈折率は、1.57であった。

【0039】実施例2

合成例1にて得られた多官能ウレタンアクリレート75部、他のアクリレートとしてヒドロキシエチルメタクリレート25部を用いた以外は実施例1と同様に貼り合わせ光ディスクを得た。

【0040】得られた貼り合わせ光ディスクは、これを70℃、50RH%の恒温恒湿槽中に96時間放置した後も密着性低下に基づく接着層の剥離及びアルミニウム

の腐食は観察されなかった。さらに、放置前後で接着力に変化はなかった。また、本接着剤の硬化収縮率は2.8%であり、屈折率は、1.60であった。

【0041】比較例1

実施例1において、合成例1で得た多官能ウレタンアクリレート50部に代えて、ビスフェノールAエポキシアクリレート50部を用いた以外は実施例1と同様にして貼り合わせ光ディスクを得た。

【0042】得られた貼り合わせ光ディスクは、これを70℃、50RH%の恒温恒湿槽中に96時間放置した後、密着性低下に基づく接着層の剥離が一部に観察された。また、本接着剤の硬化収縮率は11.3%であり、屈折率は、1.54であった。

【0043】

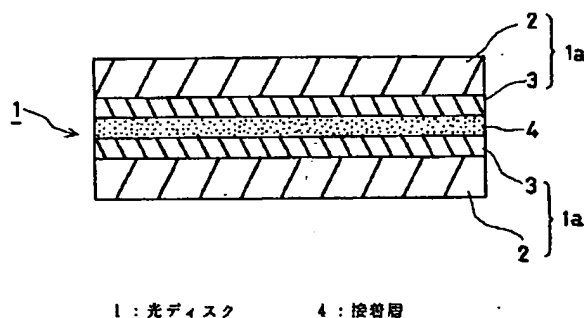
【発明の効果】本発明の光ディスク用接着剤は、高屈折率、接着性、耐湿性に優れる上、特に低硬化収縮特性に優れるため、光ディスクの貼り合わせ用接着剤として有用であり、また、本発明の光ディスクは、大容量の光信号を高速・高密度に記録・再生することができ、耐環境試験においても金属層に腐蝕が見られることがない。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の光ディスクの一例を示す断面図である。

【符号の説明】

- | | |
|---|-------|
| 1 | 光ディスク |
| 4 | 接着層 |



フロントページの続き

(72)発明者 湯浅 正敏

神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日
本製鐵株式会社技術開発本部内

THIS PAGE BLANK (USPTO)